

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-302389

(43)Date of publication of application : 25.11.1997

(51)Int.Cl.

C11D 7/50

C11D 7/26

C11D 7/30

C11D 7/32

(21)Application number : 08-121634

(71)Applicant : DIPSOL CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.05.1996

(72)Inventor : OSHIMA KATSUhide

TANAKA SHIGEMI

KUNIHIRO TAKESHI

YAMAMOTO TAKASHI

## (54) BROMINE-BASED SOLVENT COMPOSITION FOR CLEANING

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new composition, stable and excellent in cleaning function especially in vapor cleaning as an alternate solvent for CFC(R) and a hydrocarbon chloride by adding a specific two kinds of stabilizers to n-propyl bromide and/or iso-propyl bromide.

SOLUTION: This bromine-based solvent is composed of (A) n-propyl bromide and/or iso-propyl bromide, (B) a nitroalkane (preferably, one kind or a mixture of two or more kinds selected from nitromethane, nitroethane and nitropropane) and (C) butylene oxide. In the objective composition, the components B and C are compounded in an amount of 1-5wt.% and 0.5-3wt.%, respectively. Further, a weight ratio of the components B/C is preferably 0.5/3 to 5/0.5. Furthermore, the components B and C have boiling points and vapor pressures close to those of the component A, and accordingly a continuous work or a regenerating distillation can be performed without losing the balance in the liquid.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.09.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-19104

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 02.10.2002

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) n- bromination -- a propyl -- and/or -- iso -- bromination -- a propyl and (b) A nitroalkane and (c) Bromine system solvent constituent for washing characterized by containing butylene oxide.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] [The technical field to which invention belongs] this invention relates to the bromine system solvent constituent for washing used as an alternative solvent of chlorofluorocarbon or a chlorine-based solvent.

[Description of the Prior Art] Chlorofluorocarbon and the chlorine-based solvent are used for the large area until now, and the stabilization technology and the used technology of chlorofluorocarbon or a chlorine-based solvent are developed variously. For example, the technology which adds the stabilizing agent chosen from the group which becomes the azeotropic mixture which contains TORIKUORO difluoroethane, a hydrocarbon, alcohol, a ketone, the ether, ester, etc. in JP.3-173835A, it considers as stabilization technology from a nitro compound, FUYUNO-RU, amines, ether, amylene, ester, organic phosphate, epoxide, furans, alcohols, ketones, and triazoles is indicated. However, establishment of the outstanding solvent for washing which the use is restricted from the environmental problem in recent years, and replaces chlorofluorocarbon and a chlorine-based solvent with these, and its stabilization technology is desired.

[0002] Since the bromination hydrocarbon which is one of the alternative candidate of the inferior chemical stability and in respect of incombustibility compared with chlorofluorocarbon or a chlorinated hydrocarbon although not used as a solvent for degreasing washing of various metal parts and plastics -- JP.6-220494A -- n-bromination -- a propyl -- and -- iso -- bromination -- the technology which adds and uses the stabilizing agent chosen from the group which becomes a propyl from nitroalkanes, ether, epoxide, and amines is indicated. The content of an indication of this official report shall be included in the publication of this specification. However, if there are problems -- it is easy to produce discoloration -- especially amines are used as a neutralizer when liquid understands [ the balance of liquid ] an added water part by collapse, a cone, mixing of moisture, etc., and pH falls, when this technology also washes metal steamy washing continuously, or carrying out washing of copper, a copper alloy, and silver especially, it will be easy to produce a problem.

[0003] [Problem(s) to be Solved by the Invention] In especially steamy washing, it is stable as chlorofluorocarbon or an alternative solvent of a chlorinated hydrocarbon, and this invention aims at offering the new solvent constituent for washing which has the outstanding cleaning effect. [Means for Solving the Problem] this invention was made based on knowledge that the above-mentioned technical problem is efficiently solvable, when a nitroalkane and butylene oxide were chosen from a number of stabilizers and these were used together, namely, this invention -- (a) n-bromination -- a propyl -- and/or -- iso -- bromination -- a propyl and (b) A nitroalkane and (c) The bromine system solvent constituent for washing characterized by containing butylene oxide is offered.

[0004]

[Embodiments of the Invention] accounting for the main rates of the solvent constituent of this invention -- n-bromination -- a propyl -- iso -- bromination -- they are propyls or such

mixture As a nitroalkane used by this invention, the nitroalkane of the carbon numbers 1-8, such as a nitromethane, is desirable, and a kind of a nitromethane, a nitroethane, and nitropropane or two sorts or more of mixture is especially desirable. These nitroalkanes are 1 - 5% preferably [ using it in 0.5 - 15% of the weight (it being hereafter called % for short) of the range ] among the solvent constituent of this invention, and more preferably, In this invention, it is characterized by using butylene oxide together to a nitroalkane. Butylene oxide is 0.5 - 3% preferably [ using it in 0.05 - 3% of range ] among the solvent constituent of this invention, and more preferably. Although [ this invention ] it is arbitrary into the ratio of a nitroalkane and butylene oxide, it is desirable to set a nitroalkane/butylene oxide to 0.5 / 3 - 5/0.5 (weight ratio).

[0005] Unless it does not make use of the above-mentioned component indispensable and a performance is spoiled, other components can be made to contain in this invention, although it is not clear about the role of the nitroalkane in this invention, and butylene oxide -- a nitroalkane -- n-bromination -- a propyl -- iso -- bromination -- the operation which prevents that a propyl decomposes -- it is -- butylene oxide -- n-bromination -- a propyl -- iso -- bromination -- it is thought that it supplements with it when a propyl understands an added water part by mixing of water etc. and a hydrogen bromide arises, and there is an operation to neutralize. Therefore, by combining a nitroalkane and butylene oxide, such as a nitromethane, a nitroethane, and nitropropane, it is stabilized and continuous operation can be carried out in steamy washing satisfactory. Moreover, butylene oxide can be washed without having a bad influence also on metals, such as copper, a copper alloy, and silver, for a neutral acid neutralizer. Moreover, since the degree of acid acceptance is large, a bird clapper does not have a bath acid and all metals, such as iron and aluminum, do not corrode. the amines which carry out the same work -- passing -- the time -- n- of a principal component -- bromination -- a propyl and bromination -- since it reacts with a propyl and a crystal is produced, the crystal adheres to a washed object at the time of washing, it not only cannot add in a large quantity, but it has a bad influence or metals, such as copper, a copper alloy, and silver, discolor by amines [0006] furthermore, the combined use stabilizer used by this invention -- n-bromination -- a propyl -- iso -- bromination -- since a propyl, the boiling point, and vapor pressure are near values, there is also continuous operation or an advantage which can be stabilized and used, without the balance of liquid collapsing, even if it carries out reproduction distillation [Effect of the Invention] The solvent constituent for washing of this invention is excellent in degreasing washing nature, and can be used as an alternative solvent of chlorofluorocarbon and a chlorine-based solvent. Moreover, it not only can carry out degreasing washing good, but without discoloring or corroding the metal of a washed object by adding the specific stabilizer found out by this invention, it is stabilized for a long time and reproduction distillation becomes possible. Therefore, it can be used very suitable for washing, such as various metalworking articles and electronic parts. Next, an example explains this invention concretely.

[0007]

[Example]

In [ of examples ] - bromination -- to the propyl, nitroethane 2% and butylene oxide 1% were mixed, and the bromine system solvent constituent for washing was prepared to it  
an example 2 -- iso -- bromination -- to the propyl, nitromethane 2% and butylene oxide 1% were mixed, and the bromine system solvent constituent for washing was prepared to it  
3n [ of examples ] - bromination -- to the propyl, 2-nitropropane 2% and butylene oxide 1% were mixed, and the bromine system solvent constituent for washing was prepared to it  
In [ of examples of comparison ] - bromination -- nitroethane 3% was mixed to the propyl and the bromine system solvent constituent for washing was prepared to it  
the example 2 of comparison -- iso -- bromination -- butylene oxide 3% was mixed to the propyl, and the bromine system solvent constituent for washing was prepared to it  
[0008] 3n [ of examples of comparison ] - bromination -- to the propyl, nitroethane 2%, methyl Cellosolve 1% was mixed, pH was adjusted to 6.5 by diisopropylamine, and the bromine system solvent constituent for washing was prepared  
4n [ of examples of comparison ] - bromination -- to the propyl, nitroethane 2%, 1 and 4 dioxane

1% was mixed, pH was adjusted to 6.5 by diisopropylamine, and the bromine system solvent constituent for washing was prepared

The following method estimated the property of the obtained bromine system solvent constituent for washing. A result is collectively shown in Table -1.

[0009] The evaluation method (1)

According to the method given in JIS-K1600, the piece of aluminum (JIS-H -4000, A1100P) and the piece of copper have been arranged to each of the liquid phase section of the solvent constituent for washing, and the gaseous-phase section, change of discoloration and the corrosion situation of the piece of a metal of 48 hours after, and liquid was observed, and the following criteria estimated.

Corrosion situation error criterion Stability error criterion of a bath O With no change O With no change x Discoloration or those with corrosion x It is raw \*\* about coloring or precipitation to liquid.

[0010] The evaluation method (2)

The piece of aluminum and the solvent constituent for washing were put into the round bottom flask which attached the cooling pipe, the corrosion situation of the front face of the aluminum which damaged aluminum by sharp stainless steel and got damaged in liquid was observed after 2-hour reflux, and the following criteria estimated.

Corrosion situation error-criterion O Change-less x The evaluation method with corrosion (3)

The stability of the liquid of the solvent constituent for washing after working steamy washing continuously by using \*\*\*\*\* as iron and copper for 100 hours, metaled discoloration, and the corrosion situation were observed, and the following criteria estimated. In addition, since the steam prepared and collected cooling pipes in the upper part of a steamy layer, the moisture of 500 ppm or more mixed it.

Discoloration and corrosion situation error criterion Stability error criterion of a bath O With no change O With no change x Discoloration or those with corrosion x It is raw \*\* about coloring or precipitation to liquid.

[0011]

[Table 1] Table -1 The evaluation method The double \*\* method . \*\*\*\*\*Epsilon\*\*\*\*\*  
 '\*\*\*\*\* ]\*\*\*\*\* (1) - \*\*\*\*\* \*\* \*\* \*\*\*\*\* \*\* \*\* \*\* \*\*\*\*\*  
 \*\*\*\* \*\*\*\*\* \*\* \*\* \*\*\*\*\* \*\*\*\*\* [Table 2] Table -1 (continuation)

The evaluation method (2) . The evaluation method (3) The corrosion of aluminum Iron corrosion Copper corrosion Stability of a bath Example 1 O O O O An example 2 O O O O An example 3 O O O O The example 1 of comparison x x <BR> x Example 2 of x comparison x x x Example 3 of x comparison O x x Example 4 of x comparison O x xx

[Translation done.]

含有することを特徴とする洗浄用臭素系溶剤組成物を提供  
する。

【0004】

【発明の要旨の形態】 本発明の溶剤組成物の主な割合を占めるのは、 $n$ -臭化プロピル、 $n$ -臭化プロピル又はこれらの混合物である。本発明で使用するニトロアルカンとしては、ニトロメタンなどの炭素数 1~8 のニトロアルカンが好ましく、特にニトロメタン、ニトロエタ

ン、ニトロプロパンの一種又は二種以上の混合物が好ましい。これらのニトロアルカンは、本発明の溶剤組成物中、0.5~1.5重量% (以下、%と略称する) の範囲で使用するの好ましく、より好ましくは 1~5% である。

本発明では、ニトロアルカンにブチレンオキシドを用いることを特徴とする。ブチレンオキシドは、本発明の溶剤組成物中、0.05~3% の範囲で使用するの好ましく、より好ましくは 0.5~3% である。本発明では、ニトロアルカンとブチレンオキシドの比率に任意とすることができ、ニトロアルカン/ブチレンオキシドを 0.5/3~5/0.5 (重量比) とするのが好ましい。

【0005】 本発明では、上記成分の使用を必須とするものであり、性能を損ねない限り、他の成分も含有させることができる。本発明におけるニトロアルカンとブチレンオキシドの役割については明かでないが、ニトロアルカンは $n$ -臭化プロピルや $n$ -臭化プロピルが分解するのを防止する作用があり、ブチレンオキシドは $n$ -臭化プロピルや $n$ -臭化プロピルが例えば水の混入などにより加水分解して臭化水素が生じた場合にそれを補足し、中和する作用があるものと思われる。よって、ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロプロパンなどのニトロアルカンとブチレンオキシドとを組み合わせて用いることにより、ブチレンオキシドは中性の酸中和剤のため、銅合金、銀等の金属にも悪影響を与えないで洗浄することができる。また、酸受容能が大きいため、浴が酸性になることがなく、鉄、アルミニウム等あらゆる金属が腐食することがない。同様な働きをするアミン類は経時によって、主成分の $n$ -臭化プロピルや臭化プロピルと反応して結晶を生じるため多量に添加することができないばかりでなく、その結晶が洗浄時に被洗浄物に付着して悪影響を与えたり、アミン類によって銅、銅合金、銀等の金属が変色したりする。

【0006】 さらに、本発明で用いる併用安定剤は $n$ -臭化プロピルや $n$ -臭化プロピルと沸点及び蒸気圧が近い値のため、蒸餾操作あるいは再生蒸留しても液のバランスが崩れることなく安定して使用できる利点もある。

【発明の効果】 本発明の洗浄用臭素系溶剤組成物は、脱脂洗浄性に優れ、フロン、塩素系溶剤の代替剤として使用することができる。又、本発明で得いたした特定の安定剤を添加することにより、被洗浄物の金属を変色または腐

【特許請求の範囲】  
【請求項 1】 (a)  $n$ -臭化プロピル及び/又はイソ臭化プロピル、(b) ニトロアルカン及び(c) ブチレンオキサイドを含有することを特徴とする洗浄用臭素系溶剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】  
【発明の属する技術分野】 本発明は、フロンや塩素系溶剤の代替剤として使用する洗浄用臭素系溶剤組成物に関するものである。

【従来の技術】 フロンや塩素系溶剤は、これまで広く用いられており、フロンや塩素系溶剤の安定化技術や使用技術が種々開発されている。例えば、安定化技術としては特開平 3-173835 号公報に、トリクロロフルオロエタンと炭化水素、アルコール、ケトン、エーテル、エステルなどを含む共沸混合物に、ニトロ化合物、フェノール類、有機ホスフェイト類、エーテル類、エスチル類、有機ホスフェイト類、エーテル類、アルコール類、ケトン類及びトリアゾール類からなる群から選ばれる安定化剤を添加する技術が開示されている。しかしながら、フロンや塩素系溶剤は、近年の環境問題から、その使用が制限されており、これらに替わる優れた洗浄用溶剤及びその安定化技術の確立が望まれている。

【0002】 その代替候補の一つである臭素化炭化水素は、フロンや塩素化炭化水素に比べて、化学的安定性、不燃性の点で劣るため、各種金属部品類やプラスチックの脱脂洗浄用溶剤として使用されていなかったが、特開平 6-220494 号公報に、 $n$ -臭化プロピル及びイソ臭化プロピルにニトロアルカン類、エーテル類、エーテル類、アミン類からなる群から選ばれる安定化剤を添加して使用する技術が開示されている。この公報の開示内容は、本明細書の記載に含まれるものとする。しかしこの技術も金属の蒸気洗浄を連続して洗浄する場合に、液のバランスが崩れやすいため、水分の混入等により液が加水分解して pH が低下すると、特に銅、銅合金、銀の洗浄をする場合変色を生じやすいなどの問題があり、特に中和剤としてアミン類を使用すると問題を生じやすい。

【0003】  
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、フロンや塩素化炭化水素の代替剤として、特に蒸気洗浄において安定で、優れた洗浄効果を有する新規な洗浄用溶剤組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】 本発明は、載ある安定剤のなかからニトロアルカンとブチレンオキシドを選択し、これらを併用すると上記課題を効果的に解決できるとの知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明は、(a)  $n$ -臭化プロピル及び/又はイソ臭化プロピル、(b) ニトロアルカン及び(c) ブチレンオキシドを

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A) (11) 特許出願公開番号  
特開平 9-302389  
(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 11 月 25 日

| (5) Int.Cl.                     |      | 特許表示箇所                                  |      |
|---------------------------------|------|---|------|
| C11D                            | 7/50 | C11D                                    | 7/50 |
|                                 | 7/26 |   | 7/26 |
|                                 | 7/30 |   | 7/30 |
|                                 | 7/32 |   | 7/32 |
| 審査請求 未請求 請求項の範囲 1 O L (全 4 頁)   |      | (71) 出願人 000109357                      |      |
| (21) 出願番号 特開平 8-121634          |      | ディップアール株式会社                             |      |
| (22) 出願日 平成 8 年 (1996) 5 月 16 日 |      | 東京都中央区京橋 3 丁目 2 番 17 号                  |      |
|                                 |      | (72) 発明者 大島 聡英                          |      |
|                                 |      | 東京都港区西新小岩 3-8-10 ディップアール株式会社テックニカルセンター内 |      |
|                                 |      | (72) 発明者 田中 茂英                          |      |
|                                 |      | 東京都港区西新小岩 3-8-10 ディップアール株式会社テックニカルセンター内 |      |
|                                 |      | (72) 発明者 國廣 賢司                          |      |
|                                 |      | 東京都港区西新小岩 3-8-10 ディップアール株式会社テックニカルセンター内 |      |
|                                 |      | (74) 代理人 井理士 中村 隆 (外 7 名)               |      |
|                                 |      | 最終頁に続く                                  |      |

(54) 【発明の名称】 洗浄用臭素系溶剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 フロンや塩素化炭化水素の代替剤として、特に蒸気洗浄において安定で、優れた洗浄効果を有する新規な洗浄用溶剤組成物を提供すること。

【解決手段】 (a)  $n$ -臭化プロピル及び/又はイソ臭化プロピル、(b) ニトロアルカン及び(c) ブチレンオキサイドを含有する洗浄用臭素系溶剤組成物。

|       |       |       |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 実施例 2 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 | 比較例 6 |
|       |       |       |       |       |       |       |
|       |       |       |       |       |       |       |
|       |       |       |       |       |       |       |
|       |       |       |       |       |       |       |

フロントページの続き

(72)発明者 山本 崇  
東京都葛飾区西新小岩3-8-10 ディーン  
ブノール株式会社テクニカルセンター内

食することなく、長時間安定して良好に脱脂洗浄することができ、ばかりでなく再生蒸留も可能となる。従って、各種金属加工品や電子部品などの洗浄用に極めて好適に使用できる。次に本発明を実施例により具体的に説明する。

【0007】  
【実施例1】  
実施例1  
n-オクタデシルアルコール、ニトロエタン2%とブチレノキシシンド1%とを混合して洗浄用臭素系溶剤組成物を調製した。

比較例2  
イソオクタデシルアルコール、ニトロエタン2%、メチルセルロース1%を混合し、ジイソプロピルアミンでpHを6.5に調整して洗浄用臭素系溶剤組成物を調製した。

比較例3  
n-オクタデシルアルコール、ニトロエタン2%、1,4ジオキササン1%を混合し、ジイソプロピルアミンでpHを6.5に調整して洗浄用臭素系溶剤組成物を調製した。

比較例4  
n-オクタデシルアルコール、ニトロエタン2%、1,4ジオキササン1%を混合し、ジイソプロピルアミンでpHを6.5に調整して洗浄用臭素系溶剤組成物の特性を次の方法で評価した。結果をまとめて表-1に示す。

【0009】評価方法(1)  
JIS-K1600に記載の方法に従い、洗浄用溶剤組成物の液相部及び気相部の各々にアルミニウム片(JIS-H4000、A1100P)と銅片を配置し、48時間後の金属片の着色および腐食状況を観察し、次の基準で評価した。

【0010】評価方法(2)  
冷却管を取り付けた到底フラスコに、アルミニウム片と洗浄用溶剤組成物を入れ、2時間還流後、液中でアルミニウムを溶解したステンレスで構成、腐食状況を観察し、次の基準で評価した。

腐食状況評価基準  
○ 変化なし  
× 変色または腐食あり

【0011】  
変色及び腐食状況評価基準  
○ 変化なし  
× 変色または腐食あり

【表1】  
評価方法(1)  
アルミニウムの腐食 銅の腐食 溶の安定性  
実施例1 ○ ○ ○  
実施例2 ○ ○ ○  
実施例3 ○ ○ ○  
比較例1 ○ ○ ○  
比較例2 ○ × ×  
比較例3 ○ × ×  
比較例4 ○ × ×  
表-1 (続き)

【表2】  
評価方法(2) 評価方法(3)  
アルミニウムの腐食 鉄の腐食 銅の安定性  
実施例1 ○ ○ ○ ○

| 評価方法(1)   |      |       |   |
|-----------|------|-------|---|
| アルミニウムの腐食 | 銅の腐食 | 溶の安定性 |   |
| 実施例1      | ○    | ○     | ○ |
| 実施例2      | ○    | ○     | ○ |
| 実施例3      | ○    | ○     | ○ |
| 比較例1      | ○    | ○     | ○ |
| 比較例2      | ○    | ×     | × |
| 比較例3      | ○    | ×     | × |
| 比較例4      | ○    | ×     | × |

| 評価方法(2)   |      |       |   |
|-----------|------|-------|---|
| アルミニウムの腐食 | 鉄の腐食 | 銅の安定性 |   |
| 実施例1      | ○    | ○     | ○ |